

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平1-157796

⑬ Int.Cl. 4

B 23 K 35/34  
35/22

識別記号

310  
310

厅内整理番号

6919-4E  
A-6919-4E

⑬ 公開 平成1年(1989)6月21日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑭ 発明の名称 半田析出用組成物および半田析出方法

⑬ 特願 昭63-156688

⑬ 出願 昭63(1988)6月27日

優先権主張 ⑬ 昭62(1987)9月14日 ⑬ 日本 (JP) ⑬ 特願 昭62-228298

⑭ 発明者 福永 隆男 神奈川県平塚市東八幡5-1-9 古河電気工業株式会社  
平塚事業所内⑭ 発明者 中嶋 久雄 神奈川県平塚市東八幡5-1-9 古河電気工業株式会社  
平塚事業所内⑭ 発明者 小林 健造 神奈川県横浜市西区岡野2-4-3 古河電気工業株式会社  
横浜研究所内

⑭ 出願人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

⑭ 出願人 摺磨化成工業株式会社 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4

⑭ 代理人 弁理士 若林 広志

最終頁に続く

## 明細書

の金属Pの重量Wpとの比Wp/Wsが、

$$\frac{A_p}{A_s} + \frac{M_p}{M_s}$$

ただし As:得ようとする半田合金の金属Sの重量部

Ap:得ようとする半田合金の金属Pの重量部

Ms:金属Sの原子量

Mp:金属Pの原子量

の値と同等か、それより小さく(金属Pの量が少なく)なっていることを特徴とするもの。

5. 請求項1ないし4のいずれかに記載の半田析出組成物を、半田を析出させようとする面に付着させて、加熱することを特徴とする半田析出方法。

6. 請求項5記載の方法であって、半田の析出により半田付けを行うことを特徴とするもの。

## 三、発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子部品の半田付け等に好適な半田析出用組成物と、それを用いた半田析出方法に関するものである。

## 一、発明の名称

半田析出用組成物および半田析出方法

## 二、特許請求の範囲

1. 半田合金を構成する金属の中の、イオン化傾向の最も大きい金属の粉末と、それ以外の金属とカルボン酸との塩を含むことを特徴とする半田析出用組成物。

2. 半田合金を構成する金属の中の、イオン化傾向の最も大きい金属の粉末と、それ以外の金属とカルボン酸との塩と、溶剤と、粘度保持剤とを混合し、ペースト状にしたことを特徴とする半田析出用組成物。

3. 半田合金を構成する金属の中の、イオン化傾向の最も大きい金属の粉末と、それ以外の金属とカルボン酸との塩で液状のものと、粘度保持剤とを混合し、ペースト状にしたことを特徴とする半田析出用組成物。

4. 請求項1ないし3のいずれかに記載の組成物であって、塩の中の金属Sの重量Wsと粉末側

## (従来技術とその課題)

最近、電子機器の軽薄短小化の要求から、電子部品の表面実装方式が広く採用されるようになってきている。この方法は、プリント回路基板のパッド部にクリーム半田を塗布し、その上に電子部品を載置した後、全体をリフロー炉に通してクリーム半田を溶融させ、これによってプリント回路基板のパッド部に電子部品のリード部を半田付けするというものである。

これに用いるクリーム半田は、半田合金の粉末とフラックスとを粘度調整用のミネラルスピリット等の高沸点溶剤に分散させて一定の粘度を持たせたものである。

しかしこのクリーム半田を用いる方法は、リードピッチが0.65mm程度までの配線パターンには対応できるが、配線パターンがさらにファイン化されると、ブリッジ（パッド部間に半田で導通すること）が多発する傾向があり、従来の方法では電子回路の高密度化の流れに対応できなくなる可能性が大きい。

而上記金属塩を構成する金属が析出することが既に知られている（特願昭62-120863号）。

本発明はこのようなイオン化傾向の差による金属の析出現象を利用するものである。すなわち、半田合金を構成する金属の中の、イオン化傾向の最も大きい金属の粉末と、それ以外の金属とカルボン酸との塩を混合し、これを半田付けする部分に付着させて加熱すると、半田合金が析出し、半田付けが行えるのである。半田析出のメカニズムは必ずしも明らかではないが、カルボン酸の金属塩が熱分解して金属イオンが遊離し、その金属イオンがイオン化傾向の差により金属粉末粒子に移行し、置換反応により金属粒子の表面に金属として析出すると共に、それらが溶融混合して半田合金となって析出するものと考えられる。

この方法によると、プリント回路基板のパッド配列部に非パッド部（非金属部）も含めて本発明の組成物を付着させ、加熱すると、パッド部のみに選択的に半田を析出させることができる。この選択的な半田析出は、従来のクリーム半田ではア

このため先に、ロジンのマレイン化物またはフマル化物に錫および鉛を結合させ、加熱により金属成分を遊離して半田を析出させる有機半田も提案されている（特願昭61-72044号）。しかしこの有機半田は、金属の含有量を増すためにロジンをマレイン化物またはフマル化してカルボン酸を導入し、そこに錫および鉛を導入しているため、有機溶剤に対する溶解性がきわめて悪い。このため粘度調整が難しく、致細な配線パターンに塗布することが困難である。

## (課題の解決手段とその作用)

本発明の目的は、上記のような従来技術の問題点に鑑み、ファインパターンの半田付けあるいは半田バンプ形成等に適する新しい半田析出用組成物と、それによる半田析出方法を提供することにある。

ところで、ロジン酸などの有機酸の金属塩を適当な溶媒（スクワレン等）に溶かして加熱し、その中に上記金属塩を構成する金属よりイオン化傾向の大きい金属を授滴すると、浸漬した金属の表

リッジが発生してしまうような致細パターンにおいても、全くブリッジを生じさせることなく可能であることが確認された。すなわち本発明の半田析出用組成物は、ファインパターンへの追従性がきわめて優れているということである。

本発明の半田析出用組成物がクリーム半田よりファインパターンへの追従性が良好なのは、加熱により金属粉末表面より化学反応が起きて非常に活性な表面状態が保たれ、さらに金属粉末含有率が既存のクリーム半田に比べて少ないとから金属粒子の移動性が大きくなるためと考えられる。既存のクリーム半田の場合は、半田粒子がかなり緻密に含まれており、これが單に熱で溶解するだけであるので、非パッド部にある半田がパッド部に進まるのは溶融半田の表面張力によるものであり、パッド部間隔が狭い場合はどうしてもブリッジが生じ易くなるのである。

本発明において析出させようとする半田が例えば錫-鉛半田である場合、カルボン酸の水素と置換して塩を構成する金属は鉛であり、金属粉末は

場である。また折出させようとする半田が例えればインジウム-錫-鉛半田である場合、カルボン酸の水素と置換して塩を構成する金属は錫および鉛であり、金属粉末はインジウムである。

カルボン酸の水素を半田合金成分のイオン化傾向の小さい方の金属で置換した塩は、半田合金成分のイオン化傾向の大きい方の金属の塩を含んでいてもよい。例えば錫-鉛半田を折出させるためのカルボン酸の鉛塩は、鉛と共に錫も含むカルボン酸の錫・鉛塩であっても差し支えない。ただしその中のカルボン酸の錫塩は半田の折出にほとんど関与しないと考えられる。

本発明の半田折出用組成物は、カルボン酸と半田合金成分のイオン化傾向の小さい方の金属との塩を溶剤に溶かし、これに半田合金成分のイオン化傾向の大きい方の金属の粉末と、粘度保持剤を加えることによりペースト状にすることができる。またカルボン酸の金属塩が液状である場合には、それに金属粉末と、粘度保持剤を加えることによりペースト状にすることができる。このペースト

終了した状態で、所望の成分比率の半田を折出させることができる。例えば錫-鉛の62:38共晶半田を折出させる場合は、塩の中の鉛の重量と錫粉末の重量の比が10:22になるように塩と錫粉末を混合すればよい。

しかし本発明はこのような成分比に限定されるものではない。 $W_p/W_s$  を上記の値より小さく（金属Pの量が少なく）しても加熱時間をコントロールすることにより所望の半田組成を得ることが可能である。すなわち粉末側の金属の量を少なくておいて置換反応が適当に進んだところで加熱を停止し、反応をストップさせてしまうのである。このようにすれば粉末側の金属の量が少なくて所望の成分比率の半田を折出させることができる。

またこのほか例えば錫メッキが施されている箇所に錫-鉛半田を折出させるときは、その錫メッキも置換反応に寄与することになるので、錫粉末の量は前記の望ましい比率に基づく量より少なくすることができる。

カルボン酸の金属塩に、金属粉末を混入するに

状半田折出用組成物は、従来のクリーム半田と同様にスクリーン印刷やディスペンサー等により半田付け部へ供給することが可能である。

また本発明の半田折出用組成物の塩と金属粉末の比率は、得ようとする半田合金の成分比率によって当然異なってくるが、本発明の半田折出用組成物は半田の折出過程で塩から遊離した金属イオンと粉末側の金属原子との置換反応が起こるので、両金属の重量と原子量を考慮する必要がある。すなわち本発明の半田折出用組成物の塩と金属粉末の比率は、塩の中の金属Sの重量 $W_s$  と粉末側の金属Pの重量 $W_p$  との比 $W_p/W_s$  が、

$$\frac{A_p}{A_s} + \frac{M_p}{M_s}$$

ただし

$A_s$  : 得ようとする半田合金の金属Sの重量部

$A_p$  : 得ようとする半田合金の金属Pの重量部

$M_s$  : 金属Sの原子量

$M_p$  : 金属Pの原子量

の値と同等にしておくことが望ましい。このような比率にしておけば、金属塩と金属粉末の反応が

は三通りの方法がある。これを錫-鉛半田の場合について説明すると、第一の方法は、カルボン酸の鉛塩を加熱溶融させた状態で錫粉末を混入する方法であり、第二の方法はカルボン酸の鉛塩を適当な溶剤に溶かして錫粉末を混入する方法であり、第三の方法はカルボン酸の鉛塩が液状の場合で、そのまま錫粉末を混入する方法である。第一の方法で得た組成物は、カルボン酸鉛塩の溶融温度（例えばロジン酸鉛塩の場合は140~150℃）に加熱した状態で、半田を折出させようとする金属面に付着させる必要がある。第二、第三の方法で得た組成物は粘度保持剤を加えて粘度をペースト状に調整できるので、通常のクリーム半田と同じ方法で、半田を折出させようとする金属面に付着させることができる。

このようにして半田折出用組成物を付着させた後、185~260℃好ましくは185~225℃に加熱すると、金属面に錫-鉛半田を折出させることができる。

本発明において金属と塩を構成するカルボン酸

としては、炭素数1～40のモノまたはジカルボン酸を使用することができる。これを例示すると、亜酸、酢酸、アロビオン酸等の低級脂肪酸、カプロン酸、カブリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ベルミチン酸、ステアリン酸、オイレン酸、リノール酸、等の動植物油脂から得られる脂肪酸、2-2ジメチルベンタン酸、2エチルヘキサン酸、イソノナン酸、2-2ジメチルオクタン酸、ロウウンデカン酸等の有機合成反応から得られる各種合成酸、ビマル酸、アビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸等の樹脂酸、石油から得られるナフテン酸等のモノカルボン酸とトル油脂肪酸または大豆脂肪酸から合成して得られるダイマー酸、ロジンを二量化させた置換ロジン等のジカルボン酸などであり、これらを二種以上含むものでもよい。

## (実施例)

## 実施例1

ロジン酸の鉛塩を140～150℃に加熱して溶融させ、これに錫粉末を混入して(ロジン酸の鉛塩

10gに対し錫粉末5gの割合)半田折出用組成物を得た。この組成物を、絶縁基板上に形成した鋼箔パターンに錫メッキを施した試験基板に、加熱溶融状態で付着させた後、冷却固化させ、その後200℃で2分間加熱して、上記鋼箔パターン上に半田を折出させた。

## 実施例2

実施例1と同じ試験基板に、ロジン酸の錫・鉛塩に錫粉末を混入した組成物(錫:鉛=6:4、ロジン酸錫・鉛塩10gに対し錫粉末5gの割合)を加熱溶融状態で付着させた後、冷却固化させ、その後200℃で2分間加熱して、半田を折出させた。

## 比較例1

錫粉末を混入しないこと以外は実施例2と同じ条件で半田を折出させた。

以上の結果を表-1に示す。

表-1

半田折出状況	
実施例1 ロジン酸鉛塩+錫粉末	◎
実施例2 ロジン酸錫・鉛塩+錫粉末	○
比較例1 ロジン酸錫・鉛塩	△

◎:折出量多く、パターン追従性良好

○:折出量やや多く、パターン追従性良好

△:折出量少ない

前記実施例で使用した錫粉末は福田金属精粉錫製のSn-S-200(片状粉)であるが、このほか同社製のSn-At-250(針状粉)、Sn-At-W-250(不規則状粉)を使用した結果でも、半田の折出状況に差異は見られなかった。

本発明の半田折出方法を例えれば電子部品の半田付けに適用する場合は、図-1に示すようにプリント回路基板1の、錫メッキ3を施したパッド部2に、電子部品4の、錫メッキ6を施したリード部5を接触させ、その部分に図-2に示すようにロジン酸鉛塩に錫粉末を混入した組成物7を付着させた後、加熱すれば、図-3に示すように半田

8がフィレット状に折出し、パッド部2とリード部5を半田付けすることができる。

次にペースト状の半田折出用組成物を使用した場合について説明する。

内容量4gのミキサーに、カルボン酸の鉛塩と、溶剤、ゲル化剤(粘度保持剤)を仕込み、180℃に昇温後、30分間攪拌して溶解し、その後30℃まで自然冷却してから、錫粉末を加えて30分間混練する、という方法で、表-2に示す実施例11～18のペースト状の半田折出用組成物を得た。

ナフテン酸錫は常温で液状であるので、溶剤を加えていない。

これらの組成物について次の評価を行った。比較のため市販のクリーム半田についても同様の評価を行った（比較例11）。

① 印刷性

標準スクリーン（膜厚 200  $\mu\text{m}$ 、 $0.3 \times 10\text{mm}$  パターン（ピッチ 0.65mm）を有するステンレス製メタルマスク）を用いて連続印刷し、かすれ及びブリッジの有無を調べた。かすれ及びブリッジなしを○、有りを×とした。

② ファインパターン追従性

鋼張りガラスエポキシ板を、0.15mmピッチの TAB (テープ オートマーテッド ボンディング) 用キャリアテープのアウターリードと同じピッチにバーニングして錫メッキを施したプリント回路基板に、ペースト状半田析出用組成物を塗布し、TAB 部品を仮固定した。これを 220°C のホットプレート上で10分間加熱した後、クロロセン中に90秒間浸漬して洗浄し、評価基板を得た。この評価基板を倍率 100倍の実体顕微鏡で観察し、0.15mmピッチの TAB アウターリード間のブリッジの有無を調べた。ブリッジなしを○、ブリッジ有りを×とした。

③ 接合性

上記評価基板の TAB アウターリード全ビン（300 本）について、プリント回路基板との接合の有無を調べた。全ビン接合しているものを○、一部でも未接合があるものを×とした。

④ 洗浄性

上記評価基板上の残渣の有無を調べた。残渣なしを○、残渣少しありを△とした。

これらの評価結果と析出した半田合金の組成を表-3 に示す。

表-2

	実11	実12	実13	実14	実15	実16	実17	実18
カルボン 酸の鉛 塩 ナフチン酸鉛 ロジン酸鉛 混合ロジン酸鉛 (Pb 10%)	25	55			48	30	59	40
溶剤 アチルカルビトール スクアレン	24	18	21		9		26	
粘度保持 剤 カスチーワックス ダムロジン	2	1	2	1	2	1	2	2
糊粉末	30	30	20	15	38	60	24	7

単位は質量%

表-3

	実11	実12	実13	実14	実15	実16	実17	実18	比11
印刷性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ファインパターン追従性	○	○	○	○	○	○	○	○	×
接合性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
洗浄性	○	○	○	○	○	○	○	○	△
析出半田合金組成 (質量%)	Sn	62	63	62	64	73	86	53	63
	Pb	38	37	38	36	27	14	47	37

特開平1-157796 (8)

これらの検討結果によれば、本発明の半田折出用組成物は、従来のクリーム半田に比べ、ファインパターン追従性にすぐれ、洗浄性もよいことが分かる。

次に本発明に係るペースト状半田折出用組成物につき、印刷後、高溫に加熱したときのダレについて検討した。高溫におけるダレを無くすには、アルミナ、シリカゲル、ホワイトカーボンなどの粉体を混入することも検討したが、それよりセルロースを混入することの方が有効であることが確認された。例えばナフテン酸鉛(Pb 24%) 48.5重量%、カスターワックス 1.2重量%、ガムロジン 12.1重量%、セルロース 11.5重量%、錫粉末 26.7重量%からなる半田折出用組成物は、25℃における粘度が 120万 cps あり、220℃に加熱しても溶融ダレの生じないものであった。

(発明の効果)

以上説明したように本発明によれば、ファインパターン追従性にすぐれた半田折出用組成物を得ることができ、これを用いればリードピッチの極

めて小さい電子部品の裏面実装が可能となる。したがって電子機器の高密度化、小型化に大きく貢献できるものである。

四、図面の簡単な説明

図-1ないし図-3は本発明の方法を電子部品の半田付けに適用した例を示す説明図である。

1：プリント回路基板、2：パッド部、3：錫メッキ、4：電子部品、5：リード部、6：錫メッキ、7：ロジン酸の錫塗と錫粉の組成物、8：半田。

出願人代理人弁理士若林広志



図-1

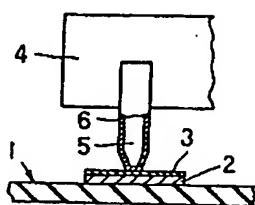


図-2

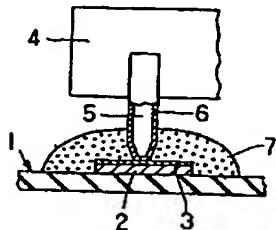
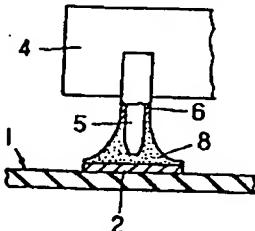


図-3



第1頁の続き

②発明者	河野	政直	兵庫県加古川市新神野4丁目10番2号
②発明者	入江	久夫	兵庫県高砂市米田町神爪423番地
②発明者	井上	良	兵庫県姫路市別所町佐土845番地